

English abstract obtained from Derwent for JP61-33645 - February 21, 2006

2/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004582457

WPI Acc No: 1986-085801/ 198613

Biosensor for e.g. determining pH of gastric juices - comprises  
ion-selective or gas selective fet having diamond film as gate insulator  
film

Patent Assignee: SUMITOMO CHEM IND KK (SUMO ); SUMITOMO ELECTRIC IND CO  
(SUME )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 61033645	A	19860217	JP 84155939	A	19840725	198613 B
JP 90044222	B	19901003	JP 84155939	A	19840725	199043

Priority Applications (No Type Date): JP 84155939 A 19840725

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 61033645	A		4		

Abstract (Basic): JP 61033645 A

Sensor comprises an ion-selective or gas-selective field-effect  
transistor using a diamond film or diamond-like amorphous carbon film  
as gate-insulator film.

Pref. the film comprises more than one layer consisting of a first  
insulating layer of one or more of SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or other  
oxides, nitrides or polymers covered with diamond film or diamond-like  
amorphous carbon film as gate-insulation film. The diamond film or  
diamond-like amorphous carbon film is deposited by CVD, plasma CVD,  
ion-beam evapn. etc. When the sensor material is not resistant to high  
temps., the diamond-like amorphous carbon film is suitable.

USE/ADVANTAGE - For determining somatic pH or ion concn. such as pH  
of gastric juice. Problems of conventional glass electrodes and  
ion-selective electrodes having too high internal resistance are  
solved. (4pp Dwg.No1,2/2)

Derwent Class: L03; P31; S03; S05; U12

International Patent Class (Additional): A61B-005/14; A61B-010/00;  
G01N-027/30

L:\WPDOCS\Biostar\3302\jp6133645abstract.doc

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-33645

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
A 61 B 5/14  
10/00  
G 01 N 27/30

識別記号

庁内整理番号  
7916-4C  
7033-4C  
F-7363-2G

④ 公開 昭和61年(1986)2月17日

審査請求 有 発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 生体用センサー

⑰ 特 願 昭59-155939

⑱ 出 願 昭59(1984)7月25日

⑲ 発 明 者 今 井 貴 浩 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 土 居 陽 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 藤 森 直 治 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 上代 哲司

明 細 書

1. 発明の名称

生体用センサー

2. 特許請求の範囲

(1) ダイヤモンドまたはダイヤモンド状非晶質炭素膜をゲート絶縁膜として用いたイオン選択性またはガス選択性電界効果トランジスタよりなることを特徴とした生体用センサー。

(2)  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$  またはその他の酸化物、窒化物または高分子から選ばれた1種または2種以上の第1の絶縁層の上にダイヤモンドまたはダイヤモンド状非晶質炭素膜を被覆してなる2層以上をゲート絶縁膜として用いたイオン選択性またはガス選択性電界効果トランジスタよりなることを特徴とした生体用センサー。

3. 発明の詳細な説明

(1) 技術分野

本発明は炭素膜を被覆することにより優れた電気絶縁性、耐水性、耐食性、および抗血栓性を有し、イオン選択性若しくは、かつ選択性を持つ電界

効果トランジスタ電極(以下FETと呼ぶ)よりなる生体用センサーに関する。

(2) 技術の背景

近年医療分野において生体内のpHやイオン濃度を測定する技術は重要性を増しており、小型で生体との反応の少ない生体内計測用電極が必要とされている。

例えば胃に潰瘍ができたとき、潰瘍部分の胃粘膜から分泌される胃液のpHを測定することにより、その潰瘍がガン性のものか消化性のものかを判定することができる。また血液中のpHやイオン濃度を連続的に測定できれば、心不全や呼吸器疾患などの循環器疾患の治療に役立つことになる。従来、pH測定やイオン計測に用いられてきたガラス電極やイオン選択性電極は小型化に適さず、電極の内部抵抗が高いという欠点があった。

近年、絶縁ゲート型電界効果トランジスタのゲートに金属の代りに電解質溶液を接触させたものが上記のような用途に用いることができると報告されている。例えば、T. Matsuo and K. D.

Wise, IEEE Trans. on BME, Vol. BME - 21, pp 485 - 487, 1974年がある。この場合電解質溶液と絶縁膜表面の界面電位は特定のイオン活量又はガス活量により変化するので、比較電極を用いて電解液の電位を一定としておけば、この界面電位の変化によって、ゲート絶縁膜下の半導体表面の導電性を変化させることができる。

このFETを用いた電極はISFET (Ion Sensitive FET) と呼ばれ、内部抵抗が低い、集積技術により小型化及び数種の電極の一体化が容易、などの利点がある。このFETのゲート絶縁膜には従来、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  などが用いられたが、これらの膜は長期的な耐水性、耐食性に乏しく、血液中では血栓を形成するなどの欠点があり人体等に長期間埋込み治療や状態の観察をするには危険がある。

#### (ハ) 発明の構成

発明者等は前述の如き欠点を克服する手段として該絶縁膜をセンサーが使用される環境に適合する材料とすることを検討しダイヤモンドもしくは

ダイヤモンド状非晶質炭素膜が好適であることを見出した。

炭素材料は、その化学的安定性、生体親和性、抗血栓性から生体材料としてすぐれた性質を有し、人工心臓弁などとして実用化されている。しかし通常の焼成炭素は多孔質であり生体との適合性は不充分であるが熱分解炭素(パイロライトカーボン)は緻密で上述の如き心臓弁として用いられている。しかし導電性を有す為には本用途では用いることができない。

近年、プラズマ等を利用して気相からダイヤモンド膜又はダイヤモンド状非晶質炭素膜を形成する技術が開発された。これらの技術によれば、金属・高分子・無機材料の表面に絶縁性のダイヤモンドもしくは非晶質炭素膜を形成することができる。

非晶質炭素膜はその性質が硬く、透光性で、絶縁性であるところからダイヤモンドに類似した膜ということでダイヤモンド状非晶質炭素膜(又はI-Carbon)と呼ばれる。

この膜が生体に適合する物質であることは発明

#### 提案

者等の一部が既に従来している。(特開57-192557)ダイヤモンド状及び非晶質炭素膜は高い絶縁性強度・耐食性を有し、絶縁性は $10^8 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ でほとんどの酸・アルカリ・腐食性ガスにも変化しない。

該膜の表面はそのままでは周囲の雰囲気によって、界面特性の変化しないイオン不感応性膜であるが、酸化処理によって容易に表面に $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ などの官能基を有するイオン感応性膜にすることができる。

もちろん表面に官能基を持たないイオン不感応性膜は溶液のイオン濃度によって界面電位の変化しない比較電極として重要である。従ってこのダイヤモンド状及び非晶質炭素膜を用いればイオンセンサー部、比較電極部を一体化するとは容易にできる。また、表面に $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ 等の感能基を有する膜は化学修飾により容易にグルコースオキシターゼのような酵素や、クラウンエーテル・バリノマイシンなどのイオノフォア及び免疫センサー用の抗原または抗体を1種類または複数固定することができる。このような化学修飾によればグルコ

ースのような特定の化合物、 $\text{Na}^+$ のようなイオン、及び抗原・抗体を検知するセンサーを容易に作成することができる。

しかもダイヤモンド及びダイヤモンド状非晶質炭素膜はこれらの化学修飾によっても、その絶縁性、耐水・耐食性、抗血栓性などの特長を失わない。

ダイヤモンド状及びダイヤモンド状非晶質炭素膜はCVD法、プラズマCVD法、イオンビーム蒸着法等の方法で形成できるがいずれにおいてもその効果は変わらない。センサーの材料が高温に耐えられない場合においては低温で容易に被覆できるダイヤモンド状非晶質炭素膜が適する。

生体内に全体埋込む場合はセンサー全体がダイヤモンドもしくはダイヤモンド状非晶質炭素膜で覆われることも必要な要件である。

#### 実施例1

ダイヤモンド状炭素膜を被覆したpHセンサー用FET電極を作成した。FET電極の構造は前記Matsuo等の報告をもとに、p型Siウェハー上

に拡散処理によってソース、ドレイン $n$ 型層を形成し、その表面全体に熱酸化処理により $1000\text{\AA}$ の $\text{SiO}_2$ 層を形成した。この $\text{SiO}_2$ 層の上に、水素ガスと $\text{CH}_4$ ガスを用いた高周波プラズマCVD法によりダイヤモンド状炭素膜を $1000\text{\AA}$ の厚さに形成した。

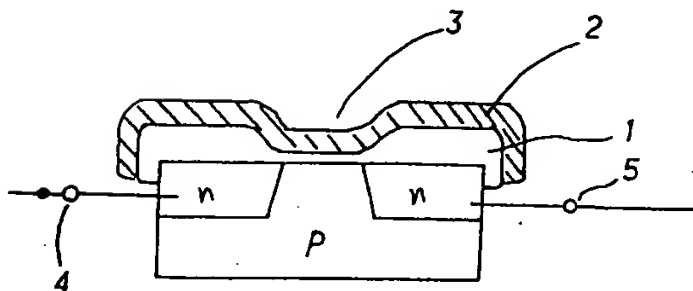
この電極の $\text{pH}$ に対する感度を測定すると $\text{pH}$ 1~12の範囲でゲート電圧の変化が $3\text{ mV/pH}$ 以下と $\text{pH}$ 不感応性を示した。同じ電極を酸素プラズマ中で酸化処理すると $\text{pH}$ 1~12の範囲でゲート電位は $58\text{ mV/pH}$ でほぼ直線的に減少し、従来最も感度が高いとされていた $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の $55\text{ mV/pH}$ よりもよい値を示した。

この電極の酸化処理を施さないものと、酸化処理を施したものの双方を血液中に3時間浸漬したところいずれも血小板の粘着が認められなかった。

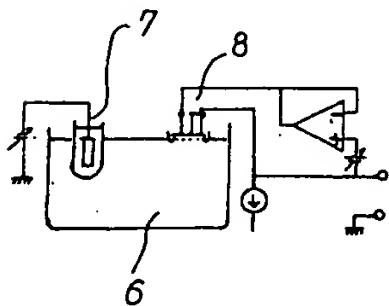
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の $\text{pH}$ センサー-FETの構造の断面図、第2図は実施例における $\text{pH}$ 依存性を測定するための回路例を示す。

第1図



第2図



1: 第1の絶縁層、2: ダイヤモンドまたはダイヤモンド状非晶質炭素膜、3: ゲート絶縁膜、4: ソース、5: ドレイン、6: 試料液、7: 比較電極、8: ISFET。

代理人 弁理士 上代哲司



#### 手続補正書

昭和60年3月25日

特許庁長官 志賀 学 殿

#### 1. 事件の表示

昭和59年 特 許 願 第155939号

#### 2. 発明の名称

生 体 用 セ ン サ ー

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名 称(213) 住友電気工業株式会社

社 長 川 上 哲 郎

#### 4. 代 理 人

住 所 大阪市此花区島屋1丁目1番3号

住友電気工業株式会社内

(電話 大阪461-1031)

氏 名(7881) 弁理士 上 代 哲 司

#### 5. 補正命令の日付

自 発 補 正



6. 補正の対象

明細書中、発明の詳細な説明の欄。

7. 補正の内容

(1) 明細書、第5頁第1行目、「従丞」を「提案」に訂正する。

(2) 同書、第5頁第2行目、

「ダイヤモンド状及び非晶質炭素膜」を「ダイヤモンド膜及びダイヤモンド状非晶質炭素膜」に訂正する。

(3) 同書、第5頁第10行目、「不感性」を「不感応性」に訂正する。

(4) 同書、第5頁第12行目～第13行目、

「ダイヤモンド状及び非晶質炭素膜」を「ダイヤモンド膜及びダイヤモンド状非晶質炭素膜」に訂正する。

(5) 同書、第6頁第4行目、

「ダイヤモンド及び」を「ダイヤモンド膜及び」に訂正する。

(6) 同書、第6頁第8行目、

「ダイヤモンド状及び」を「ダイヤモンド膜及び」に訂正する。